

International Patent Class (Main): B29C-047/00; B32B-027/32; C08L-023/04;

C08L-023/08

International Patent Class (Additional): B29K-023-00; B29L-007-00;

C08L-023/06; C08L-023/18; C08L-023/04; C08L-023-18'

File Segment: CPI; EngPI

?T 8/5/1

8/5/1

DIALOG(R) File 350:Derwent WPIX

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011039591

WPI Acc No: 1997-017515/199702

XRAM Acc No: C97-005354

polyEthylene/alpha-polyolefin(s) copolymer compsn(s). for prepn. of films
etc. - comprising polyethylene/alpha-polyolefin(s) copolymers, other
polyethylene copolymer(s) and antiblocking agent(s)

Patent Assignee: NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD (NIPE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8283480	A	19961029	JP 95124152	A	19950414	199702 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95124152 A 19950414

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

JP 8283480	A	17	C08L-023/08	
------------	---	----	-------------	--

Abstract (Basic): JP 8283480 A

Ethylene/alpha-olefin(s) copolymer compsn(s). (I) comprises (A): ethylene/3-20C alpha-olefin(s) copolymer(s), 100-20 wt% (B): other ethylene copolymer(s), 0-80 wt%. and (C) antiblocking agent(s). Also claimed are (1) compsn(s). comprising (I) and (D) higher fatty acid metal salt(s) or hydrotalcite(s); and (2) compsn(s). comprising (I), (D) and (E) lubricant(s) or surfactant(s). (A) is prep'd. by copolymerisation of ethylene and 3-20C alpha-olefin(s) in the presence of Gp=IV transition metal catalyst(s) having cyclopentadienyl ligand(s), and characterised by density 0.86-0.96 g/cm³, MFR 0.01-50 g/10 min, Mw/Mn 1.5-5.0 and Cb 1.01-2.

USE - (I) is useful as material for prepn. of films and sheets which are mfd. into refuse sacks, shopping bags etc.

ADVANTAGE - (I) has good antiblocking, mechanical and antistatic properties and heat sealability. (I) is moulded readily and does not cause corrosion of extruders.

Dwg. 0/0

Title Terms: POLYETHYLENE; ALPHA; POLYOLEFIN; COPOLYMER; COMPOSITION;

PREPARATION; FILM; COMPRISE; POLYETHYLENE; ALPHA; OLEFIN; COPOLYMER;

POLYETHYLENE; COPOLYMER; ANTIBLOCKING; AGENT

Derwent Class: A17; A92

International Patent Class (Main): C08L-023/08

International Patent Class (Additional): C08K-003/26; C08K-003/34;

C08K-003/36; C08K-005/09; C08K-005/20

File Segment: CPI

?LOGOFF

22may01 19:58:41 User371418 Session D2619.2

\$9.82 0.879 DialUnits File350

\$1.38 1 Type(s) in Format 3

\$5.52 4 Type(s) in Format 5

\$6.90 5 Types

\$16.72 Estimated cost File350

KMKNET2 0.216 Hrs.

\$16.72 Estimated cost this search

\$16.72 Estimated total session cost 1.108 DialUnits

Logoff: level 01.04.26 D 19:58:41

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-283480

(43)公開日 平成8年(1996)10月29日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/08	L C D		C 08 L 23/08	L C D
C 08 K 3/26	K E D		C 08 K 3/26	K E D
3/34			3/34	
3/36	K E F		3/36	K E F
5/09	K E P		5/09	K E P

審査請求 未請求 請求項の数 7 書面 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-124152	(71)出願人 000231682 日本石油化学株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
(22)出願日	平成7年(1995)4月14日	(72)発明者 徳竹 ▲あつ▼夫 神奈川県横浜市港南区丸山台2-23-16
		(72)発明者 佐久間 久夫 神奈川県横浜市中区本牧元町9-11
		(74)代理人 弁理士 齋藤 武彦

(54)【発明の名称】 エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物

(57)【要約】

【目的】 透明性、強度、ヒートシール性に優れると共に、抗ブロッキング性、開口性等にも優れるエチレン系重合体組成物を提供する。

【構成】 (イ) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む触媒の存在下にエチレンと炭素数3~20の α -オレフィンを共重合させることにより得られる (ロ) 密度0.86~0.96 g/cm³、(ハ) メルトフローレートが0.01~5.0 g/10分、(ニ) 分子量分布パラメーター (M_w/M_n) 1.5~5.0、(ホ) 組成分布パラメーター (C_b) 1.01~2であるエチレンの共重合体に非晶質アルミノシリケート化合物等のブロッキング防止剤と所望により高級脂肪酸金属塩等を配合する。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (イ) シクロpentadienyl骨格を有する配位子を含む周期律表第IV族の遷移金属化合物を必須成分として含む触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンを共重合させることにより得られる (ロ) 密度0.86～0.96 g/cm³、
 (ハ) メルトフローレート0.01～50 g/10分、
 (ニ) 分子量分布パラメーター (Mw/Mn) 1.5～5.0、(ホ) 組成分布パラメーター (Cb) 1.01～2であるエチレンの共重合体100～20重量%、
 (B) 他のエチレン系重合体0～80重量%からなる樹脂成分および (C) ブロッキング防止剤からなることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

【請求項2】 (A) (イ) シクロpentadienyl骨格を有する配位子を含む周期律表第IV族の遷移金属化合物を必須成分として含む触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンと α -オレフィンを共重合させることにより得られる (ロ) 密度0.86～0.96 g/cm³、(ハ) メルトフローレート0.01～50 g/10分、(ニ) 分子量分布パラメーター (Mw/Mn) 1.5～5.0、(ホ) 組成分布パラメーター (Cb) 1.01～2であるエチレンの共重合体100～20重量%、(B) 他のエチレン系重合体0～80重量%からなる樹脂成分、(C) ブロッキング防止剤および (D) 高級脂肪酸金属塩またはハイドロタルサイト類から選ばれる1種以上の化合物からなることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

【請求項3】 (A) (イ) シクロpentadienyl骨格を有する配位子を含む周期律表第IV族の遷移金属化合物を必須成分として含む触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンと α -オレフィンを共重合させることにより得られる (ロ) 密度0.86～0.96 g/cm³、(ハ) メルトフローレート0.01～50 g/10分、(ニ) 分子量分布パラメーター (Mw/Mn) 1.5～5.0、(ホ) 組成分布パラメーター (Cb) 1.01～2であるエチレンの共重合体100～20重量%、(B) 他のエチレン系重合体0～80重量%からなる樹脂成分、(C) ブロッキング防止剤、(D) 高級脂肪酸金属塩およびハイドロタルサイト類から選ばれる1種以上の化合物および (E) 滑剤および界面活性剤からなる群から選ばれる1種以上の化合物からなることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

【請求項4】 前記 (B) 他のエチレン系重合体が、下記のエチレン系重合体から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。(B1) 密度0.86～0.96 g/cm³のエチレン・ α -オレフィン共重合体、(B2) 高圧ラジカル重合による低密度ポリエチレン、エチレン・ビニルエステル共重合体

またはエチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸もしくはその誘導体との共重合体

【請求項5】 前記 (C) ブロッキング防止剤が非晶質アルミノシリケート化合物である請求項1～4のいずれか1項記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

【請求項6】 前記 (E) 滑剤が高級脂肪酸アマイドである請求項3記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

【請求項7】 前記 (E) 界面活性剤が、非イオン系界面活性剤である請求項3記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物に関し、詳しくは、特定の触媒により得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体の透明性、強度、低温ヒートシール性を保持しながら抗ブロッキング性を改良した組成物、さらには色相の安定性、耐熱安定性、耐腐食性、帶電防止性、防曇性などの改善されたエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のチーグラー系高活性触媒で製造される直鎖状低密度ポリエチレンは、高圧法低密度ポリエチレンより強度に優れており、薄肉化が可能であるため、各種包装用としてその用途範囲が広がっている。しかし直鎖状低密度ポリエチレンは成形加工時の粘度が高いため、より高温で成形しなければならない。またチーグラー触媒は活性点を複数有するために組成分布が広く、フィルム表面のべたつきの発生や透明性が悪くなる原因となっている。

【0003】 これらの欠点をなくすために、近年、触媒活性点が単一である、いわゆるシングルサイト触媒が開発され、組成分布の狭い直鎖低密度ポリエチレンが得られている。これらのポリエチレンは従来のものに比べ強度が更に強くなり、低温ヒートシール性、透明性が優れ、フィルム表面のべたつきも少ない。しかし同時に狭い分子量分布を有するため、溶融粘度は従来の直鎖状低密度ポリエチレンよりさらに高くなり、加工時の発熱が激しく、熱劣化によるフィッシュアイの発生や金型等の腐食をおこしたり、十分に冷却されないうちに巻き取られるため、ブロッキングをおこしやすくなるなどの問題がある。また、薄肉化して使用されるために滑剤、帶電防止剤、防曇剤などの効果が充分に発揮されないなどの問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の第1の目的はエチレン・ α -オレフィン共重合体の透明性、強度、ヒートシール特性を阻害せずに、ブロッキングしにくく開口性に優れる樹脂組成物を提供することを目的とする。

(3)

第2の目的はこれら透明性、強度、ヒートシール特性、抗ブロッキング性を保持しつつ、樹脂による金型、押し出し機等の金属腐食性を低減する樹脂組成物を提供することである。第3の目的は、前記透明性、強度、ヒートシール特性、抗ブロッキング性、低腐食性を保持しつつ、滑性、帶電防止性、防曇性などを有するエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、透明性、強度、ヒートシール特性を阻害せずにブロッキングが少なく開口性に優れる組成物が得られることを見いだした。さらに特定の酸吸収剤、滑剤、界面活性剤を添加することによって、先の特性を保持し、かつ金属腐食性を低減し、帶電防止性、防曇性などを付与したエチレン・ α -オレフィン重合体組成物が得られることを見出した。

【0006】

すなわち、本発明は、第1に、(A)
(イ) シクロペントジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第IV族の遷移金属化合物を必須成分として含む触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンを共重合させることにより得られる(ロ)密度0.86～0.96 g/cm³、(ハ)メルトフローレート0.01～50 g/10分、(ニ)分子量分布パラメーター(Mw/Mn)1.5～5.0、(ホ)組成分布パラメーター(Cb)1.01～2であるエチレンの共重合体100～20重量%、(B)他のエチレン系重合体0～80重量%からなる樹脂成分および(C)ブロッキング防止剤からなることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物である。

【0007】

本発明は第2に、(A) (イ) シクロペントジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第IV族の遷移金属化合物を必須成分として含む触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンと α -オレフィンを共重合させることにより得られる(ロ)密度0.86～0.96 g/cm³、(ハ)メルトフローレート0.01～50 g/10分、(ニ)分子量分布パラメーター(Mw/Mn)1.5～5.0、(ホ)組成分布パラメーター(Cb)1.01～2であるエチレンの共重合体100～20重量%、(B)他のエチレン系重合体0～80重量%からなる樹脂成分、(C)ブロッキング防止剤および(D)高級脂肪酸金属塩またはハイドロタルサイト類から選ばれる1種以上の化合物からなることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物である。

【0008】

本発明は第3に、(A) (イ) シクロペントジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第IV族の遷移金属化合物を必須成分として含む触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンと α -オレフィンを共重合させることにより得られる(ロ)密度

0.86～0.96 g/cm³、(ハ)メルトフローレート0.01～50 g/10分、(ニ)分子量分布パラメーター(Mw/Mn)1.5～5.0、(ホ)組成分布パラメーター(Cb)1.01～2であるエチレンの共重合体100～20重量%、(B)他のエチレン系重合体0～80重量%からなる樹脂成分、(C)ブロッキング防止剤、(D)高級脂肪酸金属塩およびハイドロタルサイト類から選ばれる1種以上の化合物および(E)滑剤および界面活性剤からなる群から選ばれる1種以上の化合物からなることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物である。

【0009】以下本発明を詳細に説明する。本発明におけるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)は(イ)シクロペントジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第IV族の遷移金属化合物と必要により助触媒、有機アルミニウム化合物、担体とを含む触媒の存在下にエチレンおよび炭素数3～20の α -オレフィンとを共重合させることにより得られるものである。また、上記触媒に予めエチレンおよび/前記 α -オレフィンを予備重合させて得られるものを触媒に供してもよい。

【0010】上記 α -オレフィンとしては、炭素数3～20、好ましくは3～12のものであり、具体的にはプロピレン、ブテン-1、4-メチルブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセノ-1、ドデセノ-1などが挙げられる。また、これらの α -オレフィンの含有量は、通常30モル%以下、好ましくは3～20モル%の範囲で選択されることが望ましい。

【0011】前記(A)エチレン・ α -オレフィン共重合体を製造する触媒である(イ)シクロペントジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第IV族の遷移金属化合物のシクロペントジエニル骨格とは、シクロペントジエニル基、置換シクロペントジエニル基等である。置換シクロペントジエニル基としては、炭素数1～10の炭化水素基、シリル基、シリル置換アルキル基、シリル置換アリール基、シアノ基、シアノアルキル基、シアノアリール基、ハロゲン基、ハロアルキル基、ハロシリル基等から選ばれた少なくとも1種の置換基を有する置換シクロペントジエニル基等である。該置換シクロペントジエニル基の置換基は2個以上有してもよく、また係る置換基同志が互いに結合して環を形成してもよい。

【0012】上記炭素数1～10の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロアルキル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、ネオフィル基等のアラルキル基等が例示される。これらの中でもアルキル基

(4)

が好ましい。

【0013】置換シクロペンタジエニル基の好適なものとしては、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-ヘキシルシクロペンタジエニル基、1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1, 3-n-ブチルメチルシクロペンタジエニル基、1, 3-n-プロピルメチルエチルシクロペンタジエニル基などが具体的に挙げられる。本発明の置換シクロペンタジエニル基としては、これらの中でも炭素数3以上のアルキル基が置換したシクロペンタジエニル基が好ましく、特に1, 3-置換シクロペンタジエニル基が好ましい。

【0014】置換基同志すなわち炭化水素同志が互いに結合して1または2以上の環を形成する場合の置換シクロペンタジエニル基としては、インデニル基、炭素数1~8の炭化水素基（アルキル基等）等の置換基により置換された置換インデニル基、ナフチル基、炭素数1~8の炭化水素基（アルキル基等）等の置換基により置換された置換ナフチル基、炭素数1~8の炭化水素基（アルキル基等）等の置換基により置換された置換フルオレニル基等が好適なものとして挙げられる。

【0015】前記（イ）シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第IV族の遷移金属化合物の遷移金属としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム等が挙げられ、特にジルコニウムが好ましい。該遷移金属化合物は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては通常1~3個を有し、また2個以上有する場合は架橋基により互いに結合していくてもよい。なお、係る架橋基としては炭素数1~4のアルキレン基、アルキルシランジイル基、シランジイル基などが挙げられる。

【0016】周期律表第IV族の遷移金属化合物においてシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、代表的なものとして、水素、炭素数1~20の炭化水素基（アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、ポリエニル基等）、ハロゲン、メタアルキル基、メタアリール基などが挙げられる。

【0017】これらの具体例としては以下のものがある。ジアルキルメタロセンとして、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジメチル、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジフェニル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジフェニル、ビス（シクロペンタジエニル）ハウニウムジメチル、ビス（シクロペンタジエニル）ハウニウムジフェニルなどがある。モノアルキルメタロセンとしては、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムメチルクロライド、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムフェニルクロライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメチルクロライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムフェニルクロライドなどがある。

【0018】またモノシクロペンタジエニルチタノセンであるペントメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ペントエチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ビス（ペントメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジフェニルなどが挙げられる。

【0019】置換ビス（シクロペンタジエニル）チタニウム化合物としては、ビス（インデニル）チタニウムジフェニルまたはジクロライド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタニウムジフェニルまたはジクロライド、ジアルキル、トリアルキル、テトラアルキルまたはペントアルキルシクロペンタジエニルチタニウム化合物としては、ビス（1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジフェニルまたはジクロライド、ビス（1, 2-ジエチルシクロペンタジエニル）チタニウムジフェニルまたはジクロライドまたは他のジハライド錯体；シリコン、アミンまたは炭素連結シクロペンタジエニル錯体としてはジメチルシリルジシクロペンタジエニルチタニウムジフェニルまたはジクロライド、メチレンジシクロペンタジエニルチタニウムジフェニルまたはジクロライド、他のジハライド錯体が挙げられる。

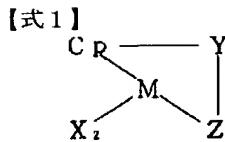
【0020】ジルコノセン化合物としては、ペントメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、ペントエチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、ビス（ペントメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジフェニル；アルキル置換シクロペンタジエンとしては、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、それらのハロアルキルまたはジハライド錯体、ジアルキル、トリアルキル、テトラアルキルまたはペントアルキルシクロペンタジエンとしてはビス（ペントメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、およびそれらのジハライド錯体、シリコン、炭素連結シクロペンタジエニル錯体としては、ジメチルシリルジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルまたはジハライド、メチレンジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルまたはジハライド、メチレンジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルまたはジハライドなどが挙げられる。

【0021】さらに他のメタロセンとしては、ビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライド、ビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジメチル、ビス（シクロペンタジエニル）バナジウムジクロライドなどが挙げられる。

【0022】本発明の他の周期律表第IV族の遷移金属化合物の例として、下記一般式で示されるシクロペンタジエニル骨格を有する配位子とそれ以外の配位子および遷移金属原子が環を形成するものも挙げられる。

【0023】

(5)



式1

【0024】式中、 C_p は前記シクロペントジエニル骨格を有する配位子、Xは水素、ハロゲン、炭素数1～20のアルキル基、アリールシリル基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アミド基、シリルオキシ基等を表し、Yは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 、 $-PR-$ またはOR、SR、NR₂、PR₂からなる群から選ばれる2価中性リガンド、ZはSiR₂、CR₂、SiR₂SiR₂、CR₂CR₂、CR=CR、SiR₂CR₂、BR₂、BRからなる群から選ばれる2価基を示す。ただし、Rは水素または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、またはY、ZまたはYとZの双方からの2個またはそれ以上のR基は縮合環系を形成するものである。Mは周期律表第IV族の遷移金属原子を表す。

【0025】式1で表される化合物の例としては、(t-ブチルアミド) (テトラメチルシクロペントジエニル) -1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロライド、(t-ブチルアミド) (テトラメチルシクロペントジエニル) -1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、(メチルアミド) (テトラメチルシクロペントジエニル) -1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロライド、(メチルアミド) (テトラメチルシクロペントジエニル) -1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、(エチルアミド) (テトラメチルシクロペントジエニル) メチレンチタンジクロライド、(t-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチルシクロペントジエニル) シランチタンジクロライド、(t-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチルシクロペントジエニル) シランジベンジル、(ベンジルアミド) ジメチル (テトラメチルシクロペントジエニル) シランチタンジクロライド、(フェニルホスファイト) ジメチル (テトラメチルシクロペントジエニル) シランチタンジクロライドなどが挙げられる。

【0026】本発明でいう助触媒としては、前記周期律表第IV族の遷移金属化合物を重合触媒として有効にならう、または触媒的に活性化された状態のイオン性電荷を均衡させうるものをいう。本発明において用いられる助触媒としては、有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼン可溶のアルミノキサンやベンゼン不溶の有機アルミニウムオキシ化合物、ホウ素化合物、酸化ランタンなどのランタノイド塩、酸化スズ等が挙げられる。これらの中でもアルミノキサンが最も好ましい。

【0027】また、触媒は無機または有機の担体に担持して使用されてもよい。該担体としては無機または有機の多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiC₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、ThC₂等またはこれらの混合物が挙げられ、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-TiO₂、SiO₂-MgO、SiO₂-Cr₂O₃等が挙げられる。

【0028】有機アルミニウム化合物として、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジアルキルアルミニウムハライド；アルキルアルミニウムセスキハライド；アルキルアルミニウムジハライド；アルキルアルミニウムハイドライド、有機アルミニウムアルコキサイド等が挙げられる。

【0029】本発明の(A)エチレン・ α -オレフィン共重合体は、前記触媒の存在下、実質的に溶媒の存在しない気相重合法、スラリー重合法、溶液重合法等で製造され、実質的に酸素、水等を断った状態で、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素等に例示される不活性炭化水素溶媒の存在下で製造される。重合条件は特に限定されないが、重合温度は通常15～350℃、好ましくは20～200℃、さらに好ましくは50～110℃であり、重合圧力は低中圧法の場合通常常圧～70kg/cm²G、好ましくは常圧～20kg/cm²Gであり、高圧法の場合通常1500kg/cm²G以下が望ましい。重合時間は低中圧法の場合通常3分～10時間、好ましくは5分～5時間程度が望ましい。高圧法の場合、通常1分～30分、好ましくは2分～20分程度が望ましい。また、重合は一段重合法はもちろん、水素濃度、モノマー濃度、重合圧力、重合温度、触媒等の重合条件が互いに異なる2段階以上の多段重合法など特に限定されるものではない。

【0030】上記触媒で得られる本発明の特定の(A)エチレン・ α -オレフィン共重合体は、従来のチーグラー型触媒やフィリップス型触媒(以下総称してチーグラー型触媒といふ)で得られるこれらのエチレン・ α -オレフィン共重合体とは性状が異なるものである。すなわち、上記触媒で得られる本発明の特定の(A)エチレン・ α -オレフィン共重合体は、触媒の活性点が均一であるため分子量分布が狭くなることと、組成分布が狭くなるものである。このため短鎖分岐が効率よく融点を低下させるため、密度の割には、融点が低くなる。このためヒートシール時に樹脂が早く融解し、低温でのヒートシール強度が強く、高速でのヒートシールが可能となると考えられる。また短鎖分岐量が極めて多い成分や低分子量成分が少ないため樹脂表面へのにじみ出しが少なく(低溶出性)、また抗プロッキング性も良好であり、しかも強度、透明性も優れたものである。

【0031】前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)は、(ロ)メルトフローレートが、0.01～5

(6)

0 g/分、好ましくは0.1~20 g/分、さらに好ましくは0.5~10 g/10分の範囲である。また密度は0.86~0.96 g/cm³、好ましくは0.89~0.95 g/cm³、さらに好ましくは0.89~0.94 g/cm³の範囲、分子量分布パラメーターMw/Mnは、1.5~5.0、好ましくは1.8~4.5の範囲、組成分布の広さを表す尺度である組成分布パラメーター(Cb)は1.01~1.2である必要がある。この値が1.2を超える場合は、低温ヒートシール特性、透明性、抗ブロッキング性、透明性、強度が劣る。

【0032】本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体の組成分布パラメーター(Cb)の測定法は下記の通りである。すなわち、酸化防止剤を加えたODCB溶媒に試料を濃度が0.2重量%となるように135℃で加熱溶解した後、けい藻土(セライト545)を充填したカラムに移送した後、0.1℃/minの冷却速度で25℃まで冷却し、共重合体試料をセライト表面に沈着する。次に、この試料が沈着されているカラムにODCBを一定流量で流しながら、カラム温度を5℃きざみに120℃まで段階的に昇温して行く。すると各温度に対応した溶出成分を含んだ溶液が採取される。この溶液にメタノールを加え、試料を沈澱後、ろ過、乾燥し、各温度における溶出試料を得る。各試料の、重量分率および分岐度(炭素数1000個あたりの分岐数)を測定する。分岐度(測定値)は13C-NMRにより求める。

【0033】このような方法で30℃から90℃で採取した各フラクションについては次のような、分岐度の補正を行う。すなわち、溶出温度に対して測定した分岐度をプロットし、相関関係を最小自乗法で直線に近似し、検量線を作成する。この近似の相関係数は十分大きい。この検量線により求めた値を各フラクションの分岐度とする。なお、溶出温度95℃以上で採取したフラクションについては溶出温度と分岐度に必ずしも直線関係が成立しないのでこの補正は行わない。

【0034】次にそれぞれのフラクションの重量分率w_iを、溶出温度5℃当たりの分岐度b_iの変化量(b_i-b_{i-1})で割って相対濃度c_iを求め、分岐度に対して相対濃度をプロットし、組成分布曲線を得る。この組成分布曲線を一定の幅で分割し、次式より組成分布パラメーターCbを算出する。

【0035】

【式2】

$$Cb = \frac{\sum c_i b_i^2}{\sum c_i b_i} \times \frac{\sum c_i}{\sum c_i b_i}$$

【0036】ここで、c_jとb_jはそれぞれj番目の区分の相対濃度と分岐度である。組成分布パラメーターCbは試料の組成が均一である場合に1.0となり、組成分布が広がるに従って値が大きくなる。

【0037】なお、エチレン・ α -オレフィン共重合体の組成分布を記述する方法は多くの提案がなされている。例えば特開昭60-88016号では、試料を溶剤分別して得た各分別試料の分岐数に対して、累積重量分率が特定の分布(対数正規分布)をすると仮定して数値処理を行い、重量平均分岐度(Cw)と数平均分岐度(Cn)の比を求めている。この近似計算は、試料の分岐数と累積重量分率が対数正規分布からずれると精度が下がり、市販のLLDPEについて測定を行うと相関係数R²はかなり低く、値の精度は充分でない。またこのCw/Cnの測定法および数値処理法は、本発明のCbのそれと異なるが、あえて数値の比較を行えば、Cw/Cnの値は、Cbよりかなり大きくなる。

【0038】本発明の樹脂成分は前記(A)成分を必須成分として少なくとも20重量%含むものであるが、他のエチレン系重合体も好ましく併用される。好ましく併用される(B)他のエチレン系重合体の第1(B1)は、従来のイオン重合法によるチーグラー型触媒またはフィリップス触媒イオン重合法(以下総称してチーグラー型触媒という)で得られる密度が0.86~0.96 g/cm³のエチレン・ α -オレフィン共重合体であって、具体的には中密度ポリエチレン(MDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)等が挙げられる。

【0039】本発明のチーグラー型触媒による中・低密度ポリエチレン(MDPE, LLDPE)とは、密度が0.91~0.96 g/cm³、好ましくは0.91~0.94 g/cm³(LLDPE)の範囲であり、MFRが0.1~20 g/10分、好ましくは0.5~15 g/10分、さらに好ましくは0.7~10 g/10分の範囲で選択される。溶融張力は0.3~5.0 g、好ましくは0.4~4.0 g、さらに好ましくは0.5~3.5 gである。Mw/Mnは2.5~5、好ましくは3~4.5である。

【0040】本発明のチーグラー型触媒による超低密度ポリエチレン(VLDPE)とは、密度が0.86~0.91 g/cm³未満、好ましくは0.88~0.905 g/cm³、MFRは0.1~20 g/10分、好ましくは0.5~10 g/10分の範囲で選択される。該超低密度ポリエチレン(VLDPE)は、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)とエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(EPR, EPDM)との中間の性状を示すポリエチレンを有しており、好ましくは密度0.86~0.91 g/cm³、示差走査熱量測定法(DSC)による最大ピーク温度(T_m)60℃以上、かつ、好ましくは沸騰n-ヘキサン不溶分10重量%以上の性状を有する特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体であり、少なくともチタンおよび/またはバナジウムを含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて重合され、直鎖状低密度ポリエチレンが

示す高結晶部分とエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムが示す非晶部分とを合わせ持つ樹脂であって、前者の特徴である機械的強度、耐熱性などと、後者の特徴であるゴム状弹性、耐低温衝撃性などがバランスよく共存している。

【0041】上記チーグラー型触媒によるエチレン・ α -オレフィン共重合体の α -オレフィンとしては、炭素数3～12、好ましくは3～10の範囲であって、具体的にはプロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1等を挙げることができる。これら α -オレフィンの含有量は3～40モル%の範囲で選択されることが好ましい。

【0042】本発明の他のエチレン系重合体の第2成分(B2)は、高圧ラジカル重合による低密度ポリエチレン、エチレン・ビニルエステル共重合体、エチレン・ α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体である。

【0043】上記低密度ポリエチレン(LDPE)は、MFRは0.1～20g/10分、好ましくは0.5～15g/10分、さらに好ましくは1.0～10g/10分の範囲である。この範囲内であれば組成物の溶融張力が適切な範囲となりシート成形等がし易い。また密度は0.91～0.94g/cm³、好ましくは0.912～0.935g/cm³、さらに好ましくは0.912～0.930g/cm³であり、溶融張力は1.5～25gは、好ましくは3～20g、さらに好ましくは3～15gである。溶融張力は弹性項目であり、上記の範囲であればフィルム成形がし易い。また、Mw/Mnは3.0～10、好ましくは4.0～8.0である。なお、ここでいうMw/MnはGPC分析による重量平均量/数平均分子量である。

【0044】本発明のエチレン・ビニルエステル共重合体とは、高圧ラジカル重合法で製造されるエチレンを主成分とするプロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル、カブリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル単量体との共重合体である。これらの中でも特に好ましいものとしては、酢酸ビニル(EVA)を挙げることができる。すなわち、エチレン50～99.5重量%、ビニルエステル0.5～50重量%、他の共重合可能な不飽和单量体0～49.5重量%からなる共重合体が好ましい。特にビニルエステル含有量は3～20重量%、好ましくは5～15重量%の範囲である。これら共重合体のMFRは、0.1～20g/10分、好ましくは0.3～10g/10分であり、溶融張力は2.0～25g、好ましくは3～20gである。

【0045】本発明のエチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸もしくはその誘導体との共重合体の代表的な共重合体としては、エチレン・(メタ)アクリル酸またはその

アルキルエステル共重合体が挙げられ、これらのコモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸-n-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等を挙げができる。この中でも特に好ましいものとして

(メタ)アクリル酸のメチル、エチル(EEA)等のアルキルエステルを挙げができる。特に(メタ)アクリル酸エステル含有量は3～20重量%、好ましくは5～15重量%の範囲である。これら共重合体のMFRは、0.1～20g/10分、好ましくは0.3～10g/10分であり、溶融張力は2.0～25g、好ましくは3～20gである。

【0046】前記(A)成分と(B)成分の配合割合は(A)成分が100～20重量%、(B)成分は80重量%までを配合するものであり、フィルム強度、ヒートシール特性を重視する場合は、(A)成分を主成分とすることが望ましいが、強度、低温ヒートシール特性をある程度保有し、かつ加工性、経済性を考慮した場合には(B)成分を適度に配合することが望ましい。インフレーションフィルム成形によってフィルムを成形する場合には、(A)成分の溶融張力が小さいため、バブルが不安定となる傾向にあり、またT-ダイ成形ではネックインによるフィルム両端耳部の肉厚不均一の発生やドローレゾナンス現象をおこすため、特に(B)成分を5～10重量%添加するのが望ましい。

【0047】特に高速成形されたフィルムやシートで発生しやすいブロッキングを防ぐための(C)ブロッキング防止剤としては酸化珪素、タルク、炭酸カルシウム、アルキレンビス脂肪酸アミド、非晶質アルミニシリケート化合物等が挙げられる。これらの中でも最も好ましいものは非晶質アルミニシリケート化合物等である。

【0048】前記の酸化珪素は、原料珪藻土を粉碎、分級した後、焼成されたもの、あるいは珪酸ソーダを酸で中和することによって製造される合成シリカ、酸性白土を酸で処理することによって製造される非晶質シリカ、ハロゲン化珪素の燃焼加水分解法によって製造されるヒュームドシリカなどが用いられる。これらは粒子の形状及び粒子径によってブロッキング防止効果及びフィルムの透明性が異なる。粒子を粉碎する時に生ずる表面のギザギザが残っている珪藻土シリカは、ブロッキング防止効果は大きいが逆に透明性を悪化させる。球状に近い合成シリカは、透明性は維持できるがブロッキング防止効果は少ない。また粒径は大きいほどブロッキング防止効果は大きいが、透明性は悪くなる。この透明性とブロッ

キングとのバランスから、形状が球形に近く、粒径が 1 μm 以下のシリカ、望ましくは 2 ~ 6 μm のものが好ましく使用される。配合される量はポリオレフィン 10.0 重量部に対して、0.05 ~ 2.0 重量部、好ましくは 0.1 ~ 1.0 重量部添加されるが特に T ダイ成形によるものに好ましく使用される。

【0049】(C) 成分として用いられるものの一つであるタルクは、天然のタルクを粉碎、分級されたものが用いられる。タルクは軟らかく、滑性も有しているため、配合量を増やしてもフィルムに微細な傷がつきにくく透明性を維持しつつブロッキング防止効果が大きい。その粒径が 10 μm 以下、望ましくは 2 ~ 5 μm のものが好ましく使用される。配合される量はポリオレフィンに対して、0.05 ~ 3.0 重量部、好ましくは 0.1 ~ 1.0 重量部で使用される。

【0050】さらに他の (C) 成分として用いられるものの一つである炭酸カルシウムは、石灰石を粉碎、分級した、いわゆる重質炭酸カルシウムや、石灰石を粗碎、焼成して生石灰を製造した後、水和して石灰乳を作成、さらに焼成炉から発生した炭酸ガスと反応させて得られる軽質炭酸カルシウムである。またポリオレフィンとの相溶性をよくするために、脂肪酸、金属石鹼、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤等で表面処理したものでもよい。炭酸カルシウムは、透明性を若干悪くするが、ブロッキング防止効果が大きいため配合量を少なくでき、従って透明性の悪化を少なく抑えられる。粒径は細かい方が好ましく、5 μm 以下、望ましくは 0.05 ~ 3 μm のものが用いられる。配合される量は、0.05 ~ 3.0 重量部、好ましくは 0.1 ~ 1.0 重量部である。

【0051】(C) 成分一つのアルキレンビス高級脂肪酸アミドとしては、メチレンビス(ステアリン酸アミド)、メチレンビス(オレイン酸アミド)、メチレンビス(パルミチン酸アミド)、メチレンビス(エルカ酸アミド)、エチレンビス(ステアリン酸アミド)、エチレンビス(オレイン酸アミド)、エチレンビスパルミチン酸アミド)、エチレンビス(エルカ酸アミド)、イソブロピリデンビス(ステアリン酸アミド)等が例示される。これらは無機化合物のブロッキング防止剤と異なり、エチレン・ α -オレフィン共重合体との屈折率の差が少なく、表面硬度も小さいため、透明性を妨げたり、フィルム表面の傷つきによる白斑を生じないでブロッキングを防止できる特徴がある。添加量は 0.01 ~ 0.5%、好ましくは 0.03 ~ 0.3% が望ましい。この範囲を超えて添加すると印刷性に悪影響を与え、この範囲未満の場合はブロッキング効果が不十分となる。

【0052】本発明において (C) 成分である抗ブロッキング剤として最も好ましく用いられるのは非晶質アルミノシリケート化合物である。該化合物は結晶性ゼオライトを酸処理した後、加熱脱水して得られるもの、ある

いはイオン交換した後焼成したものが透明性を損なわずにブロッキング防止効果を示すものである。結晶性ゼオライトの酸処理を行っていないものである結晶性アルミノシリケート塩は、ゼオライト構造を有し、平衡状態において約 24% の水分を含むため、押出成形時に発泡したり、目ヤニがダイスに付着する欠点がある。これら非晶質アルミノシリケート化合物は、X 線回折によって結晶ピークを有しない実質的に非晶質であるが、寸法、形態の一定した粒子として存在するものである。この原料の結晶性ゼオライトは、A 型、X 型、P 型、Y 型のいずれもが用いられ、これらの粒径は、10 μm 以下、望ましくは 1 ~ 5 μm のものであり、特にインフレーション成形の場合に好ましく用いられる。

【0053】イオン交換処理ゼオライトは P 型結晶ゼオライトを周期律表第 I 族で表される 2 価の金属イオンで交換した後、焼成して得られたものである。これは、ゼオライト中に含まれる Na 原子を Ca, Mg, Ba, Zn 原子等とイオン交換することによって、容易に非晶質化されやすくなり、吸湿性もより少なくなるため、押し出し時の目ヤニや発泡の発生が少なくなる。また弱アルカリ性に改質されたため、樹脂の色相が安定する。さらに、2 価金属で置換された効果として屈折率がポリオレフィンに近づくため、フィルムの透明性を悪化させない。イオン交換処理後は固一液分離後、水洗、乾燥の後、焼成を行ったものが用いられる。なお配合される量はポリオレフィンに対して、0.05 ~ 2.0 重量部、好ましくは 0.1 ~ 1.0 重量部で使用される。

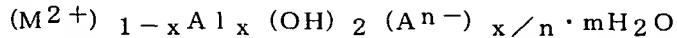
【0054】前記各種ブロッキング防止剤は単独で使用しても、また併用してもいずれでも差し支えない。

【0055】本発明の第 2 の組成物は抗ブロッキング性に優れ、押出機や金型を腐食しない組成物である。添加される (D) 成分は樹脂が押出機により加熱溶融された際、触媒中に含まれる塩素が押出機や金型を腐食することを防止するものである。これらは特に分子量分布が狭くて押出機による混練による発熱の著しい場合に有効である。

【0056】該 (D) 成分である脂肪酸金属塩としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの脂肪酸とリチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛等金属との塩が挙げられるが、特にステアリン酸カルシウムが望ましい。これらの脂肪酸金属塩は前述した防錆効果を有するのみでなく、溶融樹脂と金属との摩擦を低減し、成形機内での樹脂の滞留を少なくして熱劣化によるフィッシュアイの生成を防ぐ効果も有する。またこれらは同時に樹脂の加熱時の色相の悪化を防止するために、脂肪酸金属塩と脂肪酸との混合物としても用いられる。これらの脂肪酸としては上記脂肪酸などが例示され、これらの中ではステアリン酸とステアリン酸カルシウムの 1 : 1 混合物が最も好ましく使用される。本

(9)

発明に使用する上記 (D) 成分の配合量は、ポリオレフィン 100 重量部に対して、0.05~5 重量部、好ましくは 0.1~2 重量部である。



(ここで $0 < X \leq 0.5$, m : 実数)

M^{2+} : Mg, Ca または Z_n , A^{n-} : n 値の陰イオン)

これらの化合物としては天然品及び合成品のいずれも用いられるが、とくに M^{2+} が Mg, A^{n-} が CO_3^{2-} である合成品が望ましい。本発明に使用する上記成分の配合組成は、ポリオレフィン 100 重量部に対して、

0.01~1 重量部、好ましくは 0.02~0.08 重量部である。この化合物中の炭酸塩は容易に塩素と置換され、触媒成分として残っている塩素を吸収して塩素による金属腐食を低減させる作用がある。なお塩素を含まない触媒を用いて重合した場合、この成分の添加を省くことができる。塩素吸収効果はハイドロタルサイトが大きく、脂肪酸金属塩より少量で効果があり、一方脂肪酸金属塩は樹脂の滞留を防ぐ効果も有するため、両者の併用が最も好ましい。

【0058】本発明の第3の組成物は、透明性、耐衝撃性、低温ヒートシール特性、抗ブロッキング性を保持しつつ、押出機や金型を腐食せず、フィルムやシート表面の滑性や帯電防止性あるいは防曇性を付与した組成物である。配合される (E) 成分の 1 つである滑剤は、フィルムやシート表面に滑性を付与するために配合されるもので、例えば製袋や印刷を行う際にフィルムやシートの機械での繰り出しをスムーズに行えるようにするものである。用いられる化合物としては脂肪酸アマイドが挙げられる。脂肪酸アマイドとしては、炭素数が 8~22 の高級脂肪酸のアマイド、例えばステアリルエルカマイド、オレイルパルミトアマイドなどが挙げられる。これらの滑剤の選択は、エチレン・ α -オレフィン共重合体組成物の成形温度によって選ばれ、成形温度の低いものは低融点のアマイド、高いものは融点の高い飽和脂肪酸アマイドが使用される。例えばインフレーション成形では、オレイン酸アマイド、T-ダイ成形ではエルカ酸アマイド、ベヘニン酸アマイドなどが好ましく使用される。またベヘニン酸アマイドは、ブロッキング防止効果を併せ持っているため、ブロッキング防止剤と併用する場合、ブロッキング防止剤の添加量を減らすことが可能であり、従ってブロッキング防止剤の添加による透明性の低下を減少させることが可能となる。脂肪酸アマイドの配合量は樹脂組成物 100 重量部に対して 0.02~1.0 重量部、好ましくは 0.03~0.5 重量部配合される。0.02 重量部未満の場合は、滑性効果が不足して、フィルム製袋時や内容物の充填時に不具合を生ずる原因となり、1.0 重量部を超えると、フィルム表面へのブリードアウトによってかえってブロッキングしやすくなる。

【0057】さらに、他の (D) 成分であるハイドロタルサイト類は次式で示される複塩化合物である。

【0059】他の (E) 成分である界面活性剤は、フィルムに帯電防止性や防曇性を付加するために配合される。使用されるものとしては、非イオン界面活性剤が食品衛生性に優れ最も好ましく使用され、その具体例としてはステアリン酸モノグリセライド等のグリセリン脂肪酸エステル、ラウリン酸ソルビタンエステル等のソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコールモノステアレートなどのプロピレングリコール脂肪酸エステル、蔗糖ステアリン酸エステルなどの蔗糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン (5) グリセリンモノステアレートなどのポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレートなどのポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールステアレートなどのポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、N, N ピス (2-ヒドロキシエチル) ステアリルアミンなどの N, N ピス (2-ヒドロキシエチル) アルキルアミン、N, N ピス (2-ヒドロキシエチル) ステアリルアマイドなどの N, N ピス (2-ヒドロキシエチル) アルキルアマイドなどが例示される。

【0060】また (E) 成分として用いられる他の界面活性剤としては陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤等があり、陰イオン性界面活性剤の例としては、ラウリン硫酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩、ソジウムジシクロヘキシルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンデシルリン酸エステルなどのポリオキシエチレンアルキルホスフェートなどが挙げられる。また陽イオン性界面活性剤としてはジメチルステアリンアンモニウムクロライドなどの第4級アンモニウムクロライドが、両イオン性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリン、アルキルアラニンなどが例示される。これらの界面活性剤は、ポリオレフィン樹脂に対し 0.03~1 重量部、好ましくは 0.1~0.5 重量部配合される。0.03 重量部未満の場合は、効果が不十分であり、1 重量部を超えて配合すると表面への過度のブリードアウトによりフィルムの開口性が悪くなったり、表面での白化により透明性低下の原因となる。

【0061】本発明の組成物はフィルムやシートとして用いられる際に特に有効なものである。これらフィルムあるいはシートは従来公知のすべての方法で成形できるものであるが、ごみ袋、ショッピングバッグ、規格袋、クリーニング袋等に使用される厚さ約 5~200 μm の

(10)

フィルムは空冷式あるいは水冷式のインフレーション成形法が好ましく用いられる。本発明の組成物の成形は、成形加工時に高粘度となりやすく通常使用されているフルフライ特型スクリューではなく、発熱を抑えたLDPE専用スクリューを用いることが望ましい。また成形温度が200°C前後と高くなるため、冷却が充分におこなえるエアーリングを取り付け成形することが望ましい。またラミネート用の原反フィルムや、広幅の厚さ50~500μm程度のフィルムあるいはシート成形の場合にはT-ダイによるキャストフィルム成形法が好ましく用いられる。

【0062】本発明の組成物には、さらにフェノール系酸化防止剤、りん系酸化防止剤、チオエーテル系の酸化防止剤を添加することによって、高温、高速成形時の熱劣化によるフィッショウアイ生成、着色等を防止できる。また紫外線吸収剤、ヒンダードアミン化合物などの光安定剤を添加することによって、その耐候性を改善することができる。

【0063】本発明の組成物には、その他必要に応じて、重金属不活性剤、造核剤、金属石鹼、顔料、充填剤、可塑剤、エポキシ化合物、発泡剤、難燃剤、加工助剤、極性基含有ポリオレフィン等を包含させることができる。

【0064】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお行った試験法を以下に示す。

【0065】(物性試験方法)

密度 : JIS K6760に準拠した。
メルトフローレート : JIS K6760に準拠した。

【0066】(フィルム成形)

(インフレーションフィルム成形条件)

装置 : モダンマシナリー(株)製
押出機スクリュー径 : 50mmφ
ダイ : 直径100mmφ
ブローアップ比 : 1.9
押し出し量 : 20kg/hr
ダイリップギャップ : 3mm
引取速度 : 20m/min
成形樹脂温度 : 200°C
フィルム厚み : 30μm
スクリーンメッシュ : 80メッシュ/120メッシュ
/80メッシュ

【0067】(Tダイフィルム成形条件)

装置 : ユニオンプラスチック(株)製
押出機スクリュー径 : 30mmφ
Tダイ : 面長300mm
スクリュー回転数 : 50r.p.m

押し出し量 : 4.8kg/hr
ダイリップギャップ : 1mm
引取速度 : 6.1~6.3m/min
成形樹脂温度 : 210~240°C
フィルム厚み : 50μm
チルロール温度 : 40°C
スクリーンメッシュ : 80メッシュ/120メッシュ
/80メッシュ

【0068】(フィルム評価法)

曇り度 : ASTM D1003準拠
ダート強度 : JIS K7124準拠
抗ブロッキング性 : 幅20mmの短冊にカットしたフィルムを長さ5cmだけ2枚重ね、5kgの重りをのせ60°Cに保たれたエアーオーブン中に5時間放置後、室温23°C、湿度50%で24時間状態調節し、引張試験機で500mm/minの速度で引っ張り、その荷重を測定。
滑性 : 滑り度(tanθ)試験器を用い傾斜板法で200gにフィルムを巻き付けてフィルム面同士の静摩擦角を測定した。

帯電防止性能 : 横河ヒューレットパッカード(株)製表面固有抵抗試験器を用い50V、1分間荷電後、23°C、湿度50%における表面固有抵抗を測定した。

低温ヒートシール性 : ヒートシール試験器(テスター産業(株)製)、シールバー幅1mm、圧力2kg/cm²でシール温度を5°C刻みで1秒間シール後放冷。シール部を15mm幅に短冊状に切り出し、引張試験機にて300mm/minでシール部を剥離し、その際の荷重が500gとなる温度を内挿により求める。

引張衝撃試験 : ASTM D1822に準拠した。ただしMD(押出方向)の強度を測定した。

錆試験 : 配合物のペレットを、230°Cのオイルバス中で窒素気流下3時間で溶融後、溶融樹脂に軟鉄板を2時間浸漬した後、軟鉄板をとりだし、鉄板に付着した樹脂を引き剥がした後、温度80°C、湿度90%の恒温恒湿槽に20時間放置し、錆を促進させる。さらにシリカゲル入りのデシケーター中で1日間乾燥させて、軟鉄板の重量増加量(g)をもって錆発生量とした。

【0069】(エチレン・α-オレフィン共重合体の重合)

A) エチレン・ブテン-1共重合体の重合

攪拌機を付したステンレス製オートクレーブを窒素置換し、精製トルエンを入れた。次いで、ブテン-1を添加し、更にビス(n-ブチルシクロペントジエニル)ジルコニウムジクロライド(Zrとして0.02mモル)メチルアルモキサン[MAO](MAO/Zr=500[モル比])の混合溶液を加えた後、80°Cに昇温した。次にエチレンを張り込み重合を開始した。エチレン

(11)

を連続的に重合しつつ全圧を維持しながら1時間重合を行った。なお、後述の実施例に必要な量はこれらの重合

を繰り返し製造した。得られたエチレン・ブテンー1共重合体の物性は以下の通りであった。

試料A-1	試料1-2
MFR (g/10分) : 2.0	4.5
密度 (g/cm ³) : 0.920	0.920
融点 (°C) : 110	110
分子量分布 (Mw/Mn) : 2.3	2.1
Cb : 1.03	1.04

【0070】実施例及び比較例で使用した試料および添加剤を次に示す。

成分(A)：前記A-1, A-2

成分(B)

B1：チーグラー触媒による線状低密度ポリエチレン
(密度=0.921 g/cm³, MFR=2.0 g/10分, 商品名: 日石リニレックスBF3340, 日本石油化学(株)製)

B2：高圧ラジカル重合による低密度ポリエチレン
(密度=0.924 g/cm³, MFR=0.25 g/10分, 商品名: 日石レクスロンF102, 日本石油化学(株)製)

成分(C)

C1：非晶質アルミニシリケート(水沢化学(株)製, シルトンJC-30)

C2：珪藻土(ジョンマンビル社製, スーパーフロス)

C3：タルク(林化成(株)製, ミクロンホワイト5000S)

C4：炭酸カルシウム

C5：エチレンビスオレイン酸アミド

Z1：結晶性ゼオライト((株)耕正製, CS-100)

成分(D)

D1：ステアリン酸カルシウム

D2：ハイドロタルサイト

成分(E)

E1：エルカ酸アマイド

E2：ベヘニン酸アマイド

E3：ステアリン酸モノグリセライド

E4：N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ステアリルアミン

【0071】(実験例1～12)本願第1の発明の効果を調べたもので、表1に示した成分を加えペレット化し前記の条件でインフレーション成形を行いフィルムを得た。得られたフィルムについて前記の方法で各種試験を

行った。その結果を表1に併せて示した。実験例8, 9は(C)成分を添加しないもので抗ブロッキング性が劣る。実験例10, 11は(A)成分を用いないもので抗ブロッキング性、曇り度、ダート衝撃強度が劣る。実験例12は(A)成分および(C)成分を用いないものである。抗ブロッキング性、ダート衝撃強度が劣る。

【0072】(実験例13～17)本願第2の発明の効果を調べたもので、表2に示した成分を前述の実験例と同様にフィルム成形し抗ブロッキング性、曇り度、ダート衝撃強度を、また前述の方法で錆試験を行い、結果を併せて表2に示した。(D)成分を添加していない実験例1, 6は錆試験が不良である。また(A)成分および(D)成分を用いない実験例17は錆試験、ダート衝撃強度が劣る。

【0073】(実験例18～22)本願第3の発明の効果を調べたもので、表3に示した成分を用い前述の実験例と同様にフィルム成形し抗ブロッキング性、曇り度、ダート衝撃強度、錆試験、表面固有抵抗試験を行い、結果を併せて表3に示した。実験例18, 19は抗ブロッキング性、曇り度、ダート衝撃強度、錆試験、滑性が良好である。実験例20, 21は抗ブロッキング性、曇り度、ダート衝撃強度、体積固有抵抗が良好である。

(E)成分および(A)成分を用いない実験例22はダート衝撃強度、体積固有抵抗が劣る。

【0074】(実験例23～25)本発明の効果を調べたもので、表4に示した成分を用い前述の実験例と同様にして得たペレットを用い、前記のTダイ成形にてフィルムを成形し抗ブロッキング性、引張衝撃強度、錆試験、滑性、低温ヒートシール特性試験を行い、結果を併せて表4に示した。(C)成分を用いない実験例24は抗ブロッキング性が劣る。(A)成分を用いない実験例25は低温ヒートシール特性、引張衝撃強度が劣る。

【0075】

【表1】

(12)

表1

実験例	成分(A)		成分(B)		成分(C)		抗ブロッキング性 kg/cm ²	疊り度 %	ダート強度 %
	重量%	重量%	種類	配合比					
1	A-1 90	B-2 10	C-1	0.30	0.40	3.0	600		
2	A-1 90	B-2 10	C-2	0.30	0.41	3.2	600		
3	A-1 90	B-2 10	C-3	0.30	0.40	4.0	600		
4	A-1 90	B-2 10	C-4	0.30	0.38	4.0	600		
5	A-1 90	B-2 10	C-5	0.30	0.43	3.0	600		
6	A-1 100	—	C-1	0.30	0.45	3.3	650		
7	A-1 90	B-2 10	Z-1	0.30	0.80	3.0	600		
8	A-1 90	B-2 10	—	—	1.50	2.9	600		
9	A-1 100	—	—	—	1.40	2.0	650		
10	—	B-2 100	C-1	0.30	0.40	20.0	120		
11	—	B-1 100	C-1	0.30	1.00	10.0	150		
12	—	B-2 100	—	—	1.50	2.5	120		

【0076】

【表2】

(13)

実験例	成分 (A)		成分 (B)		成分 (C)		成分 (D)		配合比	kg/cm ²	抗ブロック性	疊り度	繊	ダート強度
	重量%	種類	重量%	種類	配合比	種類	配合比	種類						
1 3	A-1	90	B-2	10	C-1	0.30	D-1	0.25		0.40		3.0	0.2	400
1 4	A-1	80	B-2	10	C-2	0.30	D-2	0.10		0.40		3.3	0.2	400
1 5	A-1	90	B-2	10	C-1	0.30	D1/D2	0.10/0.05		0.40		2.8	0.1	400
1 1	A-1	90	B-2	10	C-1	0.30	—	—		0.40		3.0	2.0	400
1 6	A-1	100	—	—	C-1	0.30	D-1	0.10		0.40		3.0	0.2	400
6	A-1	100	—	—	C-1	0.30	—	—		0.45		3.3	2.0	400
1 7	—	—	B-2	100	C-1	0.30	—	—		0.45		3.0	2.3	120

表2

【0077】

【表3】

(14)

表3

【0078】
【表4】

実験例	成分(A)		成分(B)		成分(C)		成分(D)		成分(E)		抗力特性		配合比		重量%		種類		配合比	
	重量%	配合比	重量%	種類	配合比	重量%	種類	配合比	重量%	種類	配合比	重量%	種類	配合比	重量%	種類	配合比	重量%	種類	
18	A-1	90	B-2	10	C-1	0.30	D-1	0.10	B-1	0.10	0.35	3.5	0.2	0.15	600	5.0	$\times 10^{14}$			
19	A-1	90	B-2	10	C-1	0.30	D-1	0.10	B-2	0.10	0.30	3.4	0.2	0.20	600	4.0	$\times 10^{14}$			
20	A-1	90	B-2	10	C-1	0.30	D-1	0.10	B-3	0.10	0.42	3.3	0.2	0.25	600	3.0	$\times 10^{13}$			
21	A-1	90	B-2	10	C-1	0.30	D-1	0.10	B-4	0.10	0.45	3.8	0.2	0.26	600	4.0	$\times 10^{13}$			
22	-	B-2	100	C-1	0.30	D-1	0.10	-	-	0.45	3.0	0.2	1.5	120	5.0	$\times 10^{14}$				

表4

実験例	成分(A)		成分(B)		成分(C)		成分(D)		成分(E)		抗力特性		配合比		重量%		種類		配合比	
	重量%	配合比	重量%	種類	配合比	重量%	種類	配合比	重量%	種類	配合比	重量%	種類	配合比	重量%	種類	配合比	重量%	種類	
23	A-2	100	-	C-2	0.50	D-1	0.06	E-1	0.08	0.45	45	0.12	107	600	600	600	600	600	600	
24	A-2	100	-	-	-	D-1	0.06	E-1	0.08	1.55	55	0.17	109	800	800	800	800	800	800	
25	-	B-1	100	C-2	0.50	D-1	0.06	E-1	0.08	0.70	70	0.20	122	300	300	300	300	300	300	

【0079】

【発明の効果】特定の触媒で重合された分子量分布および組成分布の狭いエチレン・ α -オレフィン共重合体に、特定のブロッキング防止剤を配合することによって、ブロッキング防止性能にすぐれ、透明性、強度、ヒートシール性に優れた組成物が得られる。更に酸吸収剤、滑剤または界面活性剤の併用によってさらに加工時の押出機の錆の発生がなく、滑り性または帯電防止性能を有する組成物が得られる。ブロッキング防止剤と滑剤

(15)

の併用では、ブロッキング防止効果が相乗的に改良され
る。

【手続補正書】

【提出日】平成7年8月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正内容】

【0072】(実施例13～17) 本願第2の発明の効果を調べたもので、表2に示した成分を前述の実験例と同様にフィルム成形し抗ブロッキング性、曇り度、ダート衝撃強度を、また前述の方法で錆試験を行い、結果を併せて表2に示した。(D) 成分を添加していない実験例1, 6は錆試験が不良である。また(A)成分および(D)成分を用いない実験例17は曇り度、ダート衝撃強度が劣る。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正内容】

表2

実験例	成分(A)	成分(B)	成分(C)		成分(D)		抗ブロッキング性 kg/cm ²	曇り度 %	錆 %	ダート強度 %
	重量%	重量%	種類	配合比	種類	配合比				
13	A-1 90	B-2 10	C-1	0.30	D-1	0.25	0.40	3.0	0.2	600
14	A-1 90	B-2 10	C-2	0.30	D-2	0.10	0.40	3.3	0.2	600
15	A-1 90	B-2 10	C-1	0.30	D1/D2	0.10/0.05	0.40	2.8	0.1	600
1	A-1 90	B-2 10	C-1	0.30	—	—	0.40	3.0	2.0	600
16	A-1 100	—	C-1	0.30	D-1	0.10	0.40	3.0	0.2	600
6	A-1 100	—	C-1	0.30	—	—	0.45	3.3	2.0	600
17	—	B-2 100	C-1	0.30	—	—	0.40	20.0	0.2	120

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正内容】

【0077】

【表3】

(16)

表3

実験例	成分(A)		成分(B)		成分(C)		成分(D)		成分(E)		配合比	種類	配合比	kg/cm ²	% mg	3.5 3.4 3.3 3.8	0.2 0.2 0.25 0.26	600 600 600 600	5.0 × 10 ¹⁶ 4.0 × 10 ¹⁶ 3.0 × 10 ¹⁷ 4.0 × 10 ¹⁷	表面固有抵抗 Ω
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%										
1.8	A-1	90	B-2	10	C-1	0.30	D-1	0.10	E-1	0.10	0.35									
1.9	A-1	90	B-2	10	C-1	0.30	D-1	0.10	E-2	0.10	0.30									
2.0	A-1	90	B-2	10	C-1	0.30	D-1	0.10	E-3	0.10	0.42									
2.1	A-1	90	B-2	10	C-1	0.30	D-1	0.10	E-4	0.10	0.45									
2.2	—	—	B-2	100	C-1	0.30	D-1	0.10	—	—	0.45									
											20.0									
												0.2								
												1.5								
													120							
														5.0						

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】

【表4】

表4

実験例	成分(A)		成分(B)		成分(C)		成分(D)		成分(E)		配合比	種類	配合比	kg/cm ²	% mg	tan θ	℃	107 109 122	800 800 300	引張衝撃強度 kg·cm/cm ²
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%										
2.3	A-2	100	—	C-2	0.50	D-1	0.06	E-1	0.08	0.45										
2.4	A-2	100	—	—	—	D-1	0.08	E-1	0.08	1.55										
2.5	—	—	B-1	100	C-2	0.50	D-1	0.06	E-1	0.08	0.70									

(17)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 0 8 K 5/20

識別記号

K E W

府内整理番号

F I

C 0 8 K 5/20

技術表示箇所

K E W